

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-66268

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)3月13日
 C 08 L 77/00 L Q S 7224-4J
 C 08 K 7/14 K L C 6845-4J
 //(C 08 L 77/00
 23:10
 23:26)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 樹脂成形材料

⑯ 特 願 昭62-223055

⑰ 出 願 昭62(1987)9月8日

⑱ 発 明 者 丸 矢 一 夫 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内⑱ 発 明 者 坪 井 淳 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内⑱ 発 明 者 橋 本 富 仁 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 樹脂成形材料

2. 特許請求の範囲

1. 変性ポリプロピレン(A)、未変性ポリプロピレン(B) およびポリアミド樹脂(C) を含むポリアミド樹脂成形材料であって、該樹脂成形材料中の各成分の組成が重量比{(A)+(B)}:(C)=(10~50):(90~50)の範囲にあり、更に樹脂量100重量部に対して5重量部以上のガラス繊維(D)を添加したことを特徴とする樹脂成形材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は金属ハロゲン化物に対する耐性、耐水性並びに成形性に優れたポリアミドを主体とする樹脂成形材料、特に自動車エンジンルーム内部品、アンダーフード部品に用いられる樹脂成形材料に関する。

(従来の技術)

最近自動車においては樹脂材料の使用が増えて

いるが、特にエンジンルーム内部品では、従来金属であったものが樹脂に置きかえられている。重要なものとしてラジエータタンク、ロッカカバー(シリンダヘッドカバー)、各種ダクト類があり、インテークマニホールド等にも用いられつつある。これらの用途にはガラス繊維またはミネラルフィラで強化したナイロン6、ナイロン66(以下強化ナイロンという)が最も多く用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

強化ナイロンは、耐熱性、剛性にすぐれ、線膨張係数も小さく優れた材料であるが、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛等の金属ハロゲン化物に対する耐性(以下これ等の金属ハロゲン化物をCaCl₂で表わし、耐CaCl₂性と言う)が悪いという問題がある。このCaCl₂は、寒冷地で道路の凍結防止のために路上に大量に散布される凍結防止材の主成分をなすもので、自動車の走行によってエンジンルーム部品上に付着するものである。このCaCl₂は強化ナイロンにクラックを発生させるという問題がある。CaCl₂

によるクラックの発生メカニズムとしてはいくつかの考えかたがあるが、現象面からは次の4つの要素が共存しないと発生しない。

1. CaCl_2
2. 水
3. 熱
4. 応力 (残留応力、振動を含む)

強化ナイロンにクラックが発生するということは、ラジエータタンク、ロッカカバー、インテークマニホールドなどのように常に熱、水、振動、応力を受ける部品においては極めて大きな問題である。このためにこれまで次のような対策が行なわれている。

1. 応力のかかりにくい形状設計とする。
2. 部品の肉厚を厚くする。
3. ナイロン11、12などの耐水性の良好なポリアミドとの共重合を行う。

しかし、1は形状的な制約、2はコストおよび重量の上昇、3はコストの上昇の他、剛性が低下するという問題がある。

くは0.03~5%、更に好ましくは0.05~1%である。

この変性ポリプロピレンの機能は、ポリアミド(PA)とポリプロピレン(PP)の分散性を得ることと、ガラス繊維とPPの密着性を向上させることにある。

成分(B)の未変性ポリプロピレンは一般にはホモポリマを用いるが、耐衝撃性の良いブロック共重合体を用いてもよい。流動率(MFR)は成形法によって選択する。

成分(C)のポリアミド樹脂としてはナイロン4、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/6、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン4/6などを例示できるが、ナイロン6、ナイロン6/6が好ましい。ナイロン11、12を含むものはそれ自体耐 CaCl_2 性が良好であるが、又コスト高であり、剛性が低いという問題がある。また本発明に用いられるポリアミドとしてはアミノ基末端を水酸化カリウムで滴定した場合に消費する水酸化カリウムの量として表すアミノ基末端が60モル当量/kg(meq/kg)以上のものを用い剛性が高いとい

(問題点を解決するための手段)

この発明は、このような問題を解決するためになされたものである。すなわち樹脂分として、10~50重量%のポリプロピレンを添加することにより、耐 CaCl_2 性を向上させると共にポリプロピレン(PP):ポリアミド(PA)の比率の特定、変性PP、ガラス繊維(GF)の添加によりポリプロピレンとのブレンドによる耐熱性等の物性および塗装性低下を抑えたものである。

以下本発明を構成に基づき説明する。

本発明に用いられる成分(A)の変性ポリプロピレンは、プロピレン成分単位を主成分とする基材結晶性ポリプロピレンを不飽和カルボン酸またはその誘導体から選択した少なくとも1種のモノマ(一般には無水マレイン酸)でグラフトして得られるが、この方法としては、例えば特公昭51-10265号公報に示されている押出機による方法を用いるのが、一般的である。また基材のポリプロピレンに対する不飽和カルボン酸またはその誘導体の添加量(以下グラフト化率)は0.01~10%、好まし

う長所を有する。ポリアミドの末端はカルボキシル基またはアミノ基であるが、アミノ基末端のほうが、変性PP(A)にグラフトされた官能基と相互作用して、一種の架橋状態をつくっているためと推定される。

本発明の樹脂成形材料には、成分(D)としてガラス繊維を添加する。これはエンジンルーム内部品に必要である剛性、耐熱性を確保するためである。シラン系のカップリング材で表面処理したものをを用いるのが良く、形態としてはチョップドスランドが好ましい。これは成形法が射出成形またはブロー成形となる場合が多いためである。

強化材としては、このガラス繊維(D)の他、カーボン繊維、各種ウイスカ類、タルク、炭酸カルシウム、ウァラステナイト、アルミナ、などのミネラルフィラ類、ミルドグラスファイバなどを併せて添加することができる。

次に各成分の量割合について説明する。

成分(A)の変性PPは樹脂分の3~10重量%添加するのが一般的である。勿論グラフト量とポリア

ミドの末端アミノ基量を考慮して設定する必要である。変性PPは一般に変性時に分子量が低下しており、結晶性も低いので、物性面では添加量を抑えるほうが好ましいが、あまり少ないと、ポリブレン分と、ポリアミドの相溶性が不十分となる。

成分(A)の変性PPと成分(B)の未変性PPを合わせたポリブレン成分は樹脂分の10~50重量%とするのがよい。10重量%未満では耐CaCl₂性の向上が不十分であり、50重量%を越えると、剛性、耐熱性が不十分となる。また最近樹脂材料より成る部品に対する塗装性の要求は外観上から強くなっておりエンジンルーム内も同様である。かかる現象下で樹脂部品に塗装を行う場合には樹脂材料中のポリブレン成分は30重量%を越えると塗装密着性が不十分となる。従ってかかる場合は成分(A)と成分(B)を合せたポリブレン成分は10~30重量%とするのが好ましく、樹脂分として残りの分70%~90%がポリアミドである。

樹脂分全体を100重量部としたとき、成分(D)

本発明の樹脂成形材料が耐CaCl₂性に優れている理由としてはポリブレン成分の添加により耐水性が向上していることが考えられるが、この他に応力緩和速度が早いことがある。すなわち、前述したエンジンルーム部品は一般に射出成形で成形されたのち、エンジン本体、車体にボルトで締めつけられるため、かなりの内部応力を持っている。これらは一般に表面で引張り応力となっている。これにCaCl₂が付着するためクラックが生じやすい。本発明の樹脂成形材料は材料の中にポリブレン成分を含んでいるため応力緩和が早く、これが耐CaCl₂性を高くする大きな理由となっていると推定できる。

(実施例)

以下本発明を実施例、比較例および参考例により説明する。

参考例

変性ポリブレン(DPP-1)は次のようにして作製した。

ポリブレンとしてポモPP(三井石油化学製

のガラス繊維(GF)の添加量は樹脂量100重量部に対して5重量部以上、好ましくは10重量部以上とするのが良い。GFは樹脂分を強化する他、特に変性PPとのぬれがよく、PP成分の耐熱性の低いことを補って、全体の耐熱性を向上させる効果がある。GFの添加量は60重量部以下とするのが成形性から見て一般的である。

GFと前述した併用する強化材の合計量は70重量部以下とするのが成形性から見て一般的である。

本発明の樹脂材料には、この他ポリブレン、ポリアミド用の熱安定剤、酸化防止剤等の添加物が使用環境に合わせて用いられる。

本発明の樹脂成形材料を製造する場合は、上述した各成分(A)~(D)および必要に応じて添加されるフィラ、添加物をヘンシェルミキサで良く混合したのち、1軸または2軸の混練機で混練する。

但し、ガラス繊維に強いせん断をかけて混練すると破碎して添加効果が小さくなるので、このみ、混練機の先端近くから別途添加し、破碎を防ぐのがよく、これは良く知られた方法である。

製、粉末)、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸(試薬)、過酸化物としてパーブチルP(関東化学製)それぞれ選んだ無水マレイン酸1gとパーブチルP0.1gを秤量し、これを1ccのアセトンに溶かし、これをヘンシェルミキサ中で100gのポリブレンに添加して充分混合した。このときアセトンを飛散させた。これを一軸混練機を用いてチップ置換して約200℃で加熱、混練、製粒してペレットとした。これのグラフト率を測定したところ0.2%であった。更に他の変性PPとしてDPP-2(商品名「P4201」日本石油化学製)を用いた。

未変性PPとしてNPP-1(商品名「J900」三井石油化学製)を用いた。

ポリアミドとしてPA-1(「803」東洋紡績製)、PA-2(「T909東洋紡績製」、PA-3(「CH3006」東レ製)、PA-4(「CH1016」東レ製)を用いた。この中で特にPA-2はアミノ基末端当量が82meq/kgであるナイロン6である。

ガラス繊維としてGF-1(「880W」セントラル硝

子(銅製), GP-2(「882W」セントラル硝子(銅製))を用いた。

他の強化剤としてRP-1タルク(「LMS200」富士タルク(銅製))RP-2ワラストナイト(「JA-30W」浅田製粉(銅製))を用いた。

熱安定剤等の少量添加物は通常用いられているものを添加した。(イルガノックス1010、イルガノックス1098チバガイギ)

以上の各成分を出発原材として用いて以下に示す実施例および比較例の樹脂成形材料を作製した。

実施例1

変性PPとしてDPP1 10重量%、未変性PPとしてNPP-1 20重量%、ポリアミドとしてPA-1 70重量%、フィラとしてRP-1 30重量部をヘンシェルミキサで混合したのち2軸スクリュ押出機(池貝鉄鋼製PCM 30)で約240℃で混練しペレット5kgを得た。これにGP-1 20重量部添加混合して1軸スクリュ押出機(東芝機械 45 mm)で約270℃混練してペレット6kgを得た。

このペレットを120℃で5時間乾燥したのち射

出成形によってテストピースを得て、次の諸物性を測定した。

- | | | |
|---|-------------------|---------------|
| (1) 曲げ弾性率
(kg/cm^2) | 23℃, 80℃, 120℃ | ASTMD-790 に準拠 |
| (2) 引っ張り強さ
(kg/cm^2) | 23℃ | ASTMD-638 に準拠 |
| (3) 引っ張り弾性率
(kg/cm^2) | 23℃ | ASTMD-638 に準拠 |
| (4) アイゾット衝撃強さ
($\text{kg cm}/\text{cm}$) | 23℃ | ASTMD-256 に準拠 |
| (5) 吸水率(%) | 吸水後の(1), (2), (3) | |
| (6) 熱垂れ性(ヒートサグ)(mm) | | |
| (7) 耐CaCl ₂ 性 | クラックの有無 | |
| (8) 塗装性 | 塗装密着性(ごばん目剥離) | |

JIS 基準以外の評価は次のようにした

・吸水率

テストピースを80℃で72時間乾燥して秤量し、 $X_0\text{g}$ とした。これを80℃の温水中に24時間浸漬して取り出、表面の付着水をふき取ったのち秤量し $X_1\text{g}$ とした。

$$\text{吸水率} = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \times 100(\%)$$

・耐熱性：熱垂れ試験(以下ヒートサグという)

第1図は使用したヒートサグの装置を示す。試験片1は幅 $W=12\text{mm}$ 、厚さ $t=3\text{mm}$ 、長さ $l_1=105\text{mm}$ のものを用い、ボルト2により長さ方向 $l_2=5\text{mm}$ を固定した。固定初期の底面から試験片端部下端迄の距離を測定し X_0 としたこれを120℃のオーブンに入れて1時間放置したのち、取り出して速かに底面から試験片端部下端までの距離 X_{120} を測定し、 $\Delta l_{120}=X_{120}-X_0$ を求めた。同様に160℃でも測定し、 $\Delta l_{160}=X_{160}-X_0$ を求めた。

・耐CaCl₂性

第2図は使用した耐CaCl₂装置を示す。試験片1は $W=12\text{mm}$ 、厚さ $t=3\text{mm}$ 、長さ $l_1=105\text{mm}$ のものを用いた。この試験片1を装置にセットし、固定治具3を用いて試験片1に100 kg/cm^2 の曲げ応力がかかるような歪が生じるようにし($L<105\text{mm}$)を設定した。尚試験片1は前記した給水処理を行なったものである。この試験片1に飽和CaCl₂水を塗布したのち100℃のオ

ーブンに入れて2時間乾燥したのち、室温で1時間放置した。この熱サイクルを更に1回行ったのち、再び飽和CaCl₂水を塗布した。このようにして2サイクルの熱処理ごとに飽和CaCl₂水を塗布して計10サイクル迄行った。10サイクル迄終了した試験片を実体顕微鏡で観察してクラックの有無を確認した。

・塗装密着性

射出成形によって幅75mm、長さ150mm、厚み3mmの平板を成形し、表面をトリクロルエチレンで脱脂した。

以上の評価結果を表1に示す。

ウレタン系塗料(フレキセン101 日本ビーケミカル製)を約30 μm 吹き付けたのち140℃で35分間焼き付けた。これを室温迄放冷したのち市販のNTカッターで塗膜の一方向に幅1mmの間隔で基板に達する深さに平行な11本の切れ目をいれ、更にそれに垂直な方向に同様な切れ目をいれて、100個のごばん目を作製した。このごばん目に市販の粘着テープをごばん目のすべてに粘着するように

貼り指で強くこすりつけたのちすばやく引きはがした。これを3回くり返して1個のごはん目の塗膜も剥離しないもののみ合格とした。

粘着テープを貼りこすりつける

↓

粘着テープをすばやく引きはがす

↓

塗膜が粘着テープについて基板から

剥離すると不合格

実施例2～9, 比較例1～3

表1に示す組成の材料について実施例1と同様に製造したのち各項目を評価した。これらの結果を表1に示す。

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配 合		変 性 PP	DPP - 1 10	DPP - 1 10	DPP - 2 10	DPP - 2 10	DPP - 2 5	DPP - 2 10	DPP - 2 10	DPP - 2 10	DPP - 2 10	DPP - 2 10		DPP - 2 10
		未 変 性 PP	NPP - 1 20	NPP - 1 20	NPP - 1 20	NPP - 1 20	NPP - 1 5	NPP - 1 30	NPP - 1 10	NPP - 1 35	NPP - 1 50	NPP - 1 3		NPP - 1 10
		PA	PA - 1 70	PA - 2 70	PA - 3 70	PA - 4 70	PA - 3 90	PA - 3 60	PA - 2 80	PA - 2 55	PA - 3 40	PA - 3 95	PA - 3 100	PA - 2 80
		GF	GF - 1 20	GF - 1 20	GF - 1 20	GF - 1 20	GF - 2 5	GF - 2 20	GF - 2 20	GF - 2 20	GF - 2 20	GF - 2 20	GF - 2 20	
		充 て ん 材	RF - 1 30	RF - 1 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30	RF - 2 30
初 期 物 性	曲 げ 弾 性 率	常 温	60,000	68,000	65,000	60,000	23,000	60,000	65,000	60,000	50,000	66,000	67,000	30,000
		80 ℃	25,000	30,000	28,000	24,000	10,000	20,000	37,000	22,000	18,000	39,000	39,000	15,000
		120 ℃	23,000	27,000	25,000	22,000	8,000	18,000	31,000	20,000	10,000	34,000	35,000	10,000
	引 張 り 強 度	1,000	1,100	1,200	900	600	800	1,200	900	800	1,300	1,300	400	
	引 張 り 弾 性 率	60,000	65,000	65,000	59,000	24,000	60,000	66,000	61,000	51,000	67,000	67,000	31,000	
	ア イ ゾ ッ ト	8	8	8	8	6	8	8	9	9	8	8	9	
	ヒートサグΔ120	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.2	0	0.2	0.5	0	0	1.1	
	ヒートサグΔ160	0.3	0.3	0.2	0.3	1.5	0.5	0.1	0.6	1.2	0.1	0.1	2.2	
吸 水		吸 水 率	2.5	2.5	2.0	2.5	3	1.8	2.7	1.8	1.5	3.2	3.4	2.7
		引 張 り 強 さ	500	600	600	500	300	500	600	500	400	700	700	300
		引 張 り 弾 性 率	40,000	45,000	46,000	40,000	15,000	36,000	48,000	31,000	25,000	50,000	50,000	24,000
		曲 げ 弾 性 率	39,000	43,000	45,000	38,000	15,000	35,000	48,000	30,000	22,000	48,000	48,000	22,000
耐 水 性		クラック (294N)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	クラック 有	クラック 有	合格
		クラック (1094N)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	クラック 有	クラック 有	合格
ごはん目剥離残存率			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	64/100	100/100	27/100	10/100	100/100	100/100	100/100

(発明の効果)

以上述べた実施例、比較例から明らかなように従来の強化ナイロンに比べて本発明の樹脂材料は耐水性、耐 CaCl_2 性に優れている。またポリプロピレンの添加による耐熱性、剛性の低下もほとんどなく従来の強化ナイロンと同等である。これは、変性ポリプロピレンの官能基とナイロンの末端アミン、GFとの相互作用によると考えられる。しかし塗装を必要とする場合は変性ポリプロピレン(A)と未変性ポリプロピレン(B)のポリアミドに対する割合は $\{(A)+(B)\} : (C) = 10 \sim 30 : 90 \sim 70$ が好ましいことも明らかである。

尚本発明の樹脂材料についてエンジンルーム内部品に必要な耐薬品性を評価した結果は次に示す通りで、

耐ガソリン	従来の強化ナイロンと同等
耐エンジンオイル	従来の強化ナイロンと同等
耐不凍液(LLC)	従来の強化ナイロンと同等以上

従来の強化ナイロンに比べて同等以上で問題のないものであった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例および比較例の樹脂成形材料のヒートサグの装置の斜視図、

第2図は実施例および比較例の樹脂成形材料の耐 CaCl_2 性を測定するための試料片を取付けた耐 CaCl_2 性測定装置の断面図である。

- 1 … 試験片 2 … ボルト
3 … 固定治具

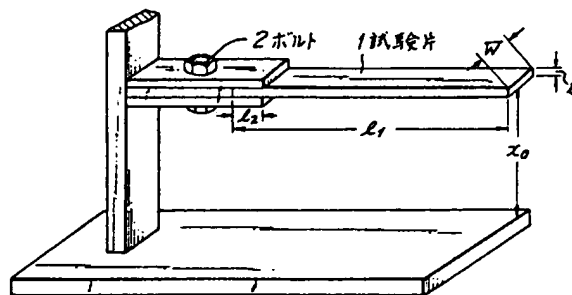
特許出願人 日産自動車株式会社

代理人 弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁理士 杉 村 興 作



第1図



第2図

